

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

⑤

Int. Cl. 2:

**C 08 F 218/08**

⑱ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 08 F 2/24

C 08 J 3/12

**DEUTSCHES**



**PATENTAMT**

**DT 26 14 261 A 1**

⑪

# **Offenlegungsschrift 26 14 261**

⑫

Aktenzeichen:

P 26 14 261.0-44

⑬

Anmeldetag:

2. 4. 76

⑭

Offenlegungstag:

6. 10. 77

⑳

Unionspriorität:

㉔ ㉕ ㉖

⑤④

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung dispergierbarer Dispersionspulver

⑦①

Anmelder:

Hoechst AG, 6000 Frankfurt

⑦②

Erfinder:

Seip, Detlev, Dipl.-Chem. Dr.; Zimmermann, Wolfgang, Dipl.-Chem. Dr.;  
6233 Kelkheim

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

**DT 26 14 261 A 1**

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von in Wasser dispergierbaren, als Bindemittel für Kunststoff-gebundene Putze geeigneten Dispersionspulvern durch Sprühtrocknung einer Copolymerdispersion des Vinylacetats mit anderen olefinisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von Antibackmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulsionspolymerisation der Monomeren in Gegenwart von
- a) 0,02 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Copolymere, ionischer Emulgatoren,
  - b) 0,05 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf das Copolymere, nicht-ionischer oxäthylgruppenhaltiger Emulgatoren.
  - c) 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Copolymere, mindestens eines Polyvinylalkohols mit einer Viskosität der 4 proz. wäßrigen Lösung bei 20°C von 3 bis 45 mPas und einer Esterzahl von 90 bis 215 mg KOH/g, sowie
  - d) eines radikalischen Initiators
- bei einer Polymerisationstemperatur von 70 bis 100°C durchgeführt wird, und die so erhaltene Copolymerdispersion unter gleichzeitiger, aber räumlich getrennter Dosierung von Antibackmitteln einer Teilchengröße von 0,01 bis 0,5  $\mu$ , wie Aluminiumsilikat, Kieselsäure oder Calciumcarbonat in einer Menge von 2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der wäßrigen Dispersion, im Sprühtrocknungsturm zum feinen Pulver getrocknet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als nichtionische oxäthylierte Emulgatoren oxäthylierte Alkylphenole, oxäthylierte Alkohole und oxäthylierte Polypropylglykole verwendet werden.

2614261

- 17 -

- 2 -

3. Verwendung von Dispersionspulvern nach Ansprüchen 1 und 2  
als Bindemittel in Trockenmischungen für Kunststoff-gebundene  
Putze und ähnliche Anstrichsysteme.

709840/0501

2614261

HOECHST AKTIENGESellschaft

Aktenzeichen:

. 3 -

HOE 76/F 065

Datum:

1. April 1976

Dr.MD/cr

Verfahren zur Herstellung dispergierbarer Dispersionspulver

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung dispergierbarer Polyvinylacetat-Copolymerdispersionspulver und die Verwendung derselben auf dem Anstrich- und Bausektor.

Mit Wasser dispergierbare Polyvinylacetat-Homo- und Copolymerdispersionspulver sind bekannt. Homopolymerdispersionspulver finden vorzugsweise auf dem Klebstoffsektor, Copolymerdispersionspulver vorzugsweise auf dem Anstrich- und Baustoffsektor Verwendung. Zu den allgemeinen Anforderungen an ein Dispersionspulver, wie hohe Lagerstabilität, gute Rieselfähigkeit und gute Dispergierbarkeit in Wasser kommen bei Einsatz auf dem Anstrich- und Baustoffsektor weitere spezielle Anforderungen. So sollen die aus den Dispersionspulvern mit Wasser erhaltenen Dispersionen eine minimale Filmbildungstemperatur von etwa 0°C aufweisen und die Polymeren eine gute Alkalistabilität besitzen. In Kombination mit hydraulisch abbindenden Bindemitteln sollen die Dispersionspulver gut verträglich sein und eine Verbesserung von Biegezug- und Druckfestigkeit der Prüfkörper erbringen. Als Alleinbindemittel für Oberflächenbeschichtungen, wie z.B. Asbestzement, Holz und Mauerwerk in sogenannten kunststoffgebundenen Putzen wird eine besonders hohe Haftung und Abriebfestigkeit der Dispersionspulver-gebundenen Putzsysteme auf allen Substraten - besonders im nassen Zustand - gefordert.

In der DAS 1 719.317 wird ein Verfahren zur Herstellung blockfester, dispergierbarer Pulver aus Polymerisaten und Mischpolymerisaten von Vinylacetat durch Sprühtrocknung von Dispersionen beschrieben. Die Dispersionen werden unter Verwendung von Polyvinylalkoholen als Schutzkolloid hergestellt, bei einem Umsatz der Monomeren von 80 bis 90 % werden 0,5 bis 4 Gewichtsteile Polyvinylalkohole mit einer Viskosität von 3 bis 13 cP und einem Hydrolysegrad von 75 bis 95 Mol-% der Dispersion zugefügt. Die nach der DAS 1 719 317 hergestellten Dispersionspulver erfüllen nicht die für die Herstellung von ausreichend wasserfesten kunststoffgebundenen Putzen gestellten Bedingungen.

709840/0501

In der DOS 2.214.410 wird ein Verfahren zur Herstellung eines redispergierbaren Vinylacetat/Äthylen-Polymerdispersionspulvers durch Sprühtrocknung einer Vinylacetat/Äthylen-Polymerdispersion beschrieben. Die Dispersionen werden bei Äthylendruck bis zu 100 Atmosphären und Polymerisationstemperaturen von bevorzugt 50 bis 70 °C unter Einsatz geringerer Mengen an ionischen Emulgatoren und Polyvinylalkohol als Schutzkolloid hergestellt. Die mit diesen Dispersionspulvern hergestellten Kunststoffputze sind gut wasserfest. Werden jedoch, um Polymerisationszeit einzusparen, die Vinylacetat/Äthylen-Dispersionen bei Polymerisationstemperaturen von oberhalb 70 °C hergestellt, so sind die mit den daraus gewonnenen Dispersionspulvern hergestellten Kunststoff-gebundenen Putze nicht mehr ausreichend wasserfest. Polymerisationstemperaturen von oberhalb 70 °C sind aber bei Vinylacetat/Äthylen-Dispersionen anzustreben, da dann die Dispersionen mit kürzeren Monomerdosierzeiten wirtschaftlicher hergestellt werden können.

Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von in Wasser dispergierbaren Copolymerpulvern durch Sprühtrocknung einer Copolymerisationsdispersion des Vinylacetats mit anderen olefinisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von Antibackmitteln gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Emulsionspolymerisation der Monomeren in Gegenwart von 0.02 bis 1.0 Gew.-%, bezogen auf das Copolymere, ionischer Emulgatoren, 0.05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Copolymere, nichtionischer oxäthylgruppenhaltiger Emulgatoren, 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Copolymere, mindestens eines Polyvinylalkohols mit einer Viskosität der 4 proz. wässrigen Lösung bei 20 °C von 3 bis 45 mPas und einer Esterzahl von 90 bis 215 mg KOH/g sowie eines radikalischen Initiators bei einer Polymerisationstemperatur von 70 bis 100 °C durchgeführt wird und die so erhaltene Copolymerdispersion unter gleichzeitiger aber räumlich getrennter Dosierung von Antibackmitteln einer Teilchengröße von 0.01 bis 0.5 µ, wie Aluminiumsilikat, Kieselsäure oder Calciumcarbonat in einer Menge von 2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der wässrigen Dispersion, im Sprühtrocknungsturm zum feinen Pulver getrocknet wird.

Die so hergestellte Copolymerdispersion weist vorzugsweise einen Vinylacetatgehalt von über 40 Gew.-% auf. Als Copolymerkomponenten kommen weitere olefinisch ungesättigte Monomere wie Vinylester geradkettiger und verzweigter Carbonsäuren mit 3 bis 18 C-Atomen, Acryl-, Methacryl-, Malein- oder Fumarsäureester von aliphatischen Alkoholen mit 1 - 18 C-Atomen, Vinylchlorid, Äthylen, Isobutylen oder höhere  $\beta$ -Olefine mit 4 bis 12 C-Atomen infrage. Geeignete Monomerkombinationen sind Vinylacetat/2-Äthylhexansäurevinylester, Vinylacetat/Vinylaurat, Vinylacetat/Vinylester von in  $\beta$ -Stellung verzweigten Carbonsäuren mit 10 Kohlenstoffatomen, Vinylacetat/Äthylen, Vinylacetat/Vinylpivalat/Äthylen und Vinylacetat/Vinylchlorid/Äthylen.

Monomerkombinationen mit einer minimalen Filmbildungstemperatur der entsprechenden Dispersionen von etwa 0°C sind bevorzugt. Es können aber auch Monomerkombinationen des Vinylacetats mit minimalen Filmbildungstemperaturen der entsprechenden Dispersionen von oberhalb 0°C zum Einsatz kommen und eine weitere Reduzierung auf etwa 0°C durch Zusatz äußerer Weichmacher, wie Adipin- und Phthalsäureester, Trialkyl- und Triarylphosphorsäureester oder Glycerinester langkettiger Carbonsäuren erreicht werden. Außer den erwähnten Monomeren können auch andere auf die Dispersion stabilisierend wirkende Monomere, wie beispielsweise vinylsulfonsäures Natrium, carboxylgruppenhaltige Monomere, wie Acryl-, Methacryl-, Croton- oder Itaconsäure oder Monoester der Maleinsäure, deren Alkoholkomponente 1 bis 18 C-Atome enthalten kann, Acrylamid oder Methacrylamid in einer Konzentration bis 5 Gew.-%, bez. auf das gesamte Polymere, eingesetzt werden. Zusätzlich können auch vernetzend wirkende Komponenten, z.B. Methylolgruppenhaltige Verbindungen, wie N-Methylolacrylamid oder Monomere mit zwei oder mehreren ungesättigten Doppelbindungen, wie Diallylmaleinat, Tetraallyloxyäthan oder Adipinsäuredivinylester zur Anwendung kommen.

Das erfindungsgemäße Emulgator/Schutzkolloid-System, das die für die beanspruchten Dispersionspulver verwendeten Vinylacetat-Mischpolymerdispersionen liefert, setzt sich zusammen aus ionischen und nicht ionischen Emulgatoren und Polyvinylalkoholen

als Schutzkolloide. Ionische Emulgatoren werden in Mengen von 0.05 bis 1 Gew.-%, bevorzugt 0.05 bis 0.5 Gew.-%, bezogen auf das Polymere, verwendet; mit Vorteil werden Emulgatoren vom Typ Alkylsulfat mit 10 bis 16 C-Atomen eingesetzt. Nicht ionische oxäthylierte Emulgatoren werden in Mengen von 0.1 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0.1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Polymere, eingesetzt. Bevorzugte Emulgatoren dieses Typs sind oxäthylierte aliphatische Alkohole, oxäthylierte Alkylphenole und oxäthylierte Polypropylenglykole. Ein oder mehrere Polyvinylalkoholtypen werden in Mengen von 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Polymere, vorzugsweise 7 - 15 Gew.-%, mit einer Esterzahl von 90 bis 215 mg KOH/g, vorzugsweise 90 bis 160 mg KOH/g und einer Viskosität der 4 proz. wäßrigen Lösung bei 20 °C von 3 bis 45 mPas, vorzugsweise 4 bis 20 mPas, verwendet. Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Dispersionspulvers ist es von Vorteil, wenn 50 bis 90 Gew.-% des eingesetzten Polyvinylalkohols zu Beginn der Dispersionsherstellung in der Polymerisationsflotte enthalten sind und 10 bis 50 Gew.-% in Form einer wäßrigen Lösung der fertigen Dispersion nachdosiert werden. Der pH-Wert der Dispersionsflotte wird auf einen Bereich von 4 bis 7.5 eingestellt. Ein geeigneter Puffer, wie beispielsweise Natriumacetat, Natriumphosphat oder Natriumbicarbonat kann zur Regulierung des pH-Wertes der Dispersionsflotte zugefügt werden.

Das Emulgator/Schutzkolloid-System erlaubt die besonders vorteilhaften Polymerisationstemperaturen von oberhalb 70-100 °C. Je höher die Polymerisationstemperatur ist, desto wirtschaftlicher ist das Verfahren, da die Polymerisationswärme mit höherer Polymerisationstemperatur leichter abgeführt werden kann und so die Monomerdosier- und damit die gesamte Herstellungszeit der Dispersion verkürzt werden kann.

Als Polymerisationsinitiatoren werden die üblichen radikalischen Initiatoren, bevorzugt wasserlösliche Perverbindungen, aber auch monomerlösliche Verbindungen eingesetzt.



Die Vinylacetat-Mischpolymerisattdispersionen weisen einen Feststoffgehalt von etwa 30 bis 60 Gew.-% auf. Nach beendeter Polymerisation wird ein für die Sprühtrocknung günstiger Feststoffgehalt von etwa 30 bis 45 Gew.-% durch Zugabe von Wasser oder einer wäßrigen Polyvinylalkohollösung hergestellt.

Aus den wäßrigen Kunststoffdispersionen werden die erfindungsgemäßen Dispersionspulver durch Sprühtrocknen hergestellt. Werden Kunststoffdispersionen mit einer minimalen Filmbildetemperatur von um 0 °C eingesetzt, müssen bei der Sprühtrocknung zur Gewährleistung einer guten Lagerstabilität der Dispersionspulver Antibackmittel mitverwendet werden. Geeignete Antibackmittel sind Aluminiumsilikate, Calciumcarbonate oder Kieselsäuren mit einer mittleren Teilchengröße von etwa 0.01 bis 0.5  $\mu$ . Besonders bewährte Antibackmittel sind Kieselsäuren und Aluminiumsilikate, vorzuziehende Mengen sind 2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der wäßrigen Kunststoffdispersionen. Das Antibackmittel wird gleichzeitig, aber getrennt von der wäßrigen Dispersion in den Sprühtrocknungsturm mit eingegeben. Diese Art der Antibackmitteldosierung verhindert weitgehend unerwünschte Wandbelagbildung des Trockners.

Die erfindungsgemäß hergestellten Dispersionspulver besitzen eine gute Lagerstabilität, sind gut rieselfähig und lassen sich mit Wasser schnell zu homogenen, viskositäts- und lagerstabilen Dispersionen anrühren. Sie eignen sich gut für die Herstellung von Klebstoffen, Leimen und Anstrichmitteln. Hervorragend einsetzbar sind sie für die Herstellung von kunststoffgebundenen Putzen in trockener Form. Diese kunststoffgebundenen Putze werden durch inniges Vermischen von verschiedenen gekörnten mineralischen Zuschlagstoffen mit den erfindungsgemäßen Vinylacetat-Copolymerisationspulvern trocken hergestellt. An der Baustelle werden diese Trockenpulver mit Wasser angerührt und in geeigneter Weise auf eine Wand oder Mauer aufgetragen. Nach Auftrocknung erfüllen diese kunststoffgebundenen Putze in hohem Maße die an sie gestellten Anforderungen, wie gutes Naß- und Trockenhaftvermögen und gute Wasserbeständigkeit.

Beispiel I1. Herstellung einer Vinylacetat/Äthylen-Copolymerdispersion

In ein 30 Volumenteile fassendes Druckreaktionsgefäß mit Temperaturregeleinrichtung und Rührwerk wird die auf einen pH-Wert von 6.0 eingestellte Lösung aus 7 GT Natriumlaurylsulfat, 76 GT oxäthylisiertes Nonylphenol mit 30 Mol Äthylenoxid pro Mol Nonylphenol, 680 GT Polyvinylalkohol mit einer Viskosität der 4 proz. wäßrigen Lösung bei 20 °C von ca. 8 mPas und einer Esterzahl von 140 mgKOH/g, 139 GT Polyvinylalkohol mit einer Viskosität der 4 proz. wäßrigen Lösung bei 20 °C von ca. 18 mPas und einer Esterzahl von 140 mg KOH/g, 15.3 GT wasserfreiem Natriumacetat und 7700 GT Wasser gebracht. Der Reaktor wird mit Stickstoff und Äthylen gespült, um weitgehend allen Sauerstoff zu entfernen. Anschließend wird das Rührwerk auf 150 U/Min eingestellt, dem Ansatz 760 GT Vinylacetat zugegeben, der Kesselinhalt auf 60 °C erwärmt, bei 60 °C eine Lösung von 6 GT Ammoniumpersulfat in 500 GT Wasser zugesetzt und der Kesselinhalt weiter auf 80 °C erwärmt. Während des Aufheizvorganges wird Äthylen bis zu einem Druck von 20 bar zugegeben. Bei Erreichen der Innentemperatur von 80 °C wird mit der fünfstündigen Dosierung von 6880 GT Vinylacetat und der Lösung von 4.2 GT Ammoniumpersulfat in 350 GT Wasser bei einer Innentemperatur von 80 °C und einem Äthylenruck von 20 bar begonnen. Nach beendeter Zudosierung wird der Ansatz mit einer Lösung von 1.8 GT Ammoniumpersulfat in 150 GT Wasser versetzt und 1.5 Std. bei einer Außentemperatur von 85 °C nachgeheizt. Anschließend wird die Äthylenzufuhr abgestellt und die Dispersion auf Zimmertemperatur abgekühlt. Danach wird der Dispersion eine Lösung von 220 GT Polyvinylalkohol mit einer Viskosität der 4 proz. wäßrigen Lösung bei 20 °C von ca. 4 mPas und einer Esterzahl von 140 mgKOH/g in 1280 GT Wasser zugesetzt. Die anschließend abgelassene 50 proz. Vinylacetat/Äthylen-Copolymerdispersion weist einen Äthylengehalt von ca. 14 Gew.-%, einen Festmonomeregehalt von < 0.5 Gew.-%, eine Latexviskosität (Epprecht-Rheometer C/II) von 5,1 Pas und eine minimale Filmbildungstemperatur von < 0 °C auf.

709840/0501

## 2. Herstellung des Vinylacetat/Äthylen-Copolymerpulvers

Die in Beispiel I, 1 hergestellte Vinylacetat/Äthylen-Copolymerdispersion wird vor der Sprühtrocknung mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von 40 Gew.-% verdünnt. Als Trocknungsanlage wird ein Zerstäubungsturm verwendet, dessen zylindrischer Teil einen Durchmesser von 1.6 m und eine Länge von 4 m und dessen konischer Teil eine Länge von 2 m aufweist. Die Dispersion wird mit einer Exzenter-schneckenpumpe einer Zweistoffzerstäubungsdüse mit einer Produktbohrung von 3 mm  $\varnothing$  zugeführt. Die Trocknung erfolgt im Gleichstrom, als Trocknungsgas dient Stickstoff mit einem Durchsatz von 750 m<sup>3</sup>/h. Die Temperatur des Trocknungsgases beträgt am Turmeingang 115 °C und im Zyklonabscheider 65 °C. Der Durchsatz der Zerstäubungsluft für die Produktdüse ist 70 GT bei einem Druck vor der Düse von 5 bar und einer Temperatur von 23 °C. Über eine zweite Zweistoffdüse, die sich in Wandnähe des Turmes nur wenig unterhalb der Produktdüse befindet, wird als Antibackmittel ein feinteiliges Kieselsäurepulver mit einem SiO<sub>2</sub>-Gehalt von 93 %, einer Oberfläche nach BET von 250 m<sup>2</sup>/g und einer mittleren Größe der Primärteilchen von 0.018  $\mu$  in einer Menge von 5 %, bezogen auf den Feststoffgehalt der wäßrigen Dispersion, gleichzeitig mit der Dispersion in den Sprühturm dosiert. Das erhaltene Dispersionspulver ist gut rieselfähig und gut lagerstabil, d.h. eine Probe des Pulvers ist auch nach 24 stündiger Lagerung bei 50 °C unter einer Belastung von 200 g/cm<sup>2</sup> wieder leicht auflockerbar. Das Schüttgewicht des Pulvers beträgt 380 g/Liter, das Rüttelvolumen 81 % und das Stampfgewicht 470 g/Liter. Mit Wasser ist das Pulver leicht wieder zu einer stabilen Dispersion anrührbar, deren Viskosität, gemessen an einer 50 proz. Dispersion und Epprecht/Meßsystem C 2 7.3 Pas beträgt.

Neben der Eignung für die Herstellung von Leimen, Klebstoffen und Anstrichmitteln kann dieses Pulver als alleiniges Bindemittel für die Herstellung von Kunststofftrockenputzen mit hervorragenden Eigenschaften eingesetzt werden. Eine Auswahl

2614261

- 8 -  
- 10 -

verschiedener Rezepturen für die Herstellung von Kunststoffputzen wird in der anhängenden Tabelle wiedergegeben. Die Herstellung der Putze erfolgt durch intensives Vermischen der festen Anteile, anschließender Zugabe von Wasser, nochmaliger Durchmischung und Aufbringen der Putze mit einem Rakel oder einer Kelle auf Probeplatten aus Asbestzement in einer Dicke von ca. 5 mm. Die durchgetrockneten Putze zeichnen sich durch eine sehr gute Wasserbeständigkeit und sehr gutes Haftvermögen auf dem Untergrund aus. Nach Lagerung der Platten in Wasser bleiben die Putze praktisch unbeeinflusst. Ihre Haftung auf dem Asbestzement ist sehr gut und der Naßabrieb unbedeutend.

709840/0501

# Herstellung von Kunststoffputzen

	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4
Vinylacetat/Aethylen-Copolymerpulver	98 g	110 g	90 g	135 g
Natriumpolyphosphat	0.2 g	0.2 g	0.2 g	0.2 g
Ⓜ Mergal AF (Konservierungsmittel)	2 g	2 g	2 g	2 g
Titandioxid Rutil RN 56	50 g	35 g	45 g	65 g
natürlicher Calcittyp, mittl. Korngröße 5/u	-	-	-	47 g
" " " 13 - 15/u	-	-	-	60 g
" " " 40/u	-	-	150 g	-
" " " 130/u	-	240 g	170 g	-
" " " 0.35-0.7 mm	-	-	100 g	-
" " " 1.5-2.5 mm	-	-	300 g	-
Oxalolin, Korngröße ca. 20/u	-	-	-	45 g
Quarzsand, Korngröße 50 % < 0.315 mm, 40 % < 0.2 mm	300 g	120 g	-	265 g
Quarzsand, Korngröße 100 % < 0.3 mm, 65 % < 0.2 mm	150 g	-	-	75 g
Quarzkies, Korngröße ca. 5 mm	-	75 g	-	-
Quarzkies, Korngröße ca. 4 mm	-	150 g	-	-
Quarzmehl, Korngröße 70 % < 40/u	210 g	100 g	-	37 g
Wasser	180 g	180 g	180 g	180 g

2614261

709840/05

Vergleichsbeispiel I

Nach der in Beispiel I angegebenen Verfahrensweise wird bei einer Polymerisationstemperatur von 60 °C und einem Äthylen-  
druck von 20 bar eine Vinylacetat/Äthylen-Copolymerdispersion mit der Abänderung gegenüber Beispiel I hergestellt, daß die Polymerisationsflotte kein oxäthyliertes Nonylphenol enthält. Auf Grund der niedrigen Polymerisationstemperatur von 60 °C und der damit verbundenen Schwierigkeit bei der Abführung der Polymerisationswärme muß gegenüber Beispiel I die Monomeren-  
dosierzeit von 5 auf 8 Std. ausgedehnt werden. Die erhaltene 50 proz. Vinylacetat/Äthylen-Copolymerdispersion läßt sich wie in Beispiel I angegeben, in Gegenwart des dort beschriebenen Antibackmittels zu einem lagerstabilen Dispersionspulver sprüh-  
trocknen, das sich ebenfalls zur Herstellung kunststoffge-  
bundener Putze mit guter Wasserfestigkeit eignet.

Vergleichsbeispiel II

Es wird bei der Herstellung der Vinylacetat/Äthylen-Copolymerdispersion wie in Vergleichsbeispiel I verfahren, jedoch wird wie im Beispiel I bei der gewünschten hohen Polymerisationstemperatur von 80 °C gearbeitet. Die Monomerenzulaufzeit betrug wie im Beispiel I 5 Std. Die erhaltene Vinylacetat/Äthylen-Copolymerdispersion ließ sich nach der in Beispiel I angegebenen Verfahrensweise in Gegenwart des Antibackmittels Kieselsäure zu einem Dispersionspulver sprühtrocknen, das sich nach der in Beispiel I angegebenen Rezepturen zu kunststoffgebundenen Putzen verarbeiten ließ, die jedoch eine unzureichende Wasserfestigkeit und ein schlechtes Naßhaftvermögen auf Asbestzement aufwiesen. Nach Lagerung der durchgetrockneten Putze in Wasser kann der Putz leicht vom Untergrund abgetrennt und an der Oberfläche leicht abgerieben werden. Die Vergleichsbeispiele I und II machen deutlich, daß bei niedrigen Polymerisationstemperaturen, die zwangsläufig lange und wirtschaftlich ungünstige Polymerisationszeiten mit sich bringen, für die Erreichung des angestrebten Ziels, die Herstellung wasserbeständiger Kunststoffsputze, auf den Einsatz des erfindungsgemäßen Emulgator/Schutzkolloid-Systems verzichtet werden kann. Bei den wirtschaftlich günstigen hohen Polymerisationstemperaturen gelangt man jedoch nur zum angestrebten Ziel bei Verwendung des erfindungsgemäßen Emulgator/Schutzkolloidsystems.

709840/0501

ORIGINAL INSPECTED

Beispiel II

In einem 100 Volumenteile fassenden Polymerisationskessel, versehen mit Ankerrührer und Rückflußkühler, wird unter Verwendung einer Polymerisationsflotte aus 30800 GT Wasser, 2700 GT Polyvinylalkohol mit einer Viskosität der 4 proz. wäßrigen Lösung bei 20 °C von 8 mPas und einer Esterzahl von 140 mgKOH/g, 150 GT oxäthyliertes Polypropylenglykol vom Molgewicht ca. 2000 mit einem Äthylenoxidgehalt von etwa 40 Gew.-%, 24 GT Natriumlaurylsulfat und 60 GT wasserfreiem Natriumacetat, einer Monomerenmischung aus 18000 GT Vinylacetat und 12000 GT eines Vinylesters von in  $\alpha$ -Stellung verzweigten Carbonsäuren mit 10 Kohlenstoffatomen und einer Katalysatorlösung aus 45 GT Ammoniumpersulfat und 800 GT Wasser bei einer Polymerisationstemperatur von 80 °C und einer Monomerenzulaufzeit von 2.5 Std. eine Vinylacetat-Copolymerdispersion hergestellt. Nach Fertigstellung wird die Dispersion mit 990 GT Phthalsäuredibutylester und einer Lösung von 750 GT Polyvinylalkohol mit einer Viskosität der 4 proz. wäßrigen Lösung bei 20 °C von 4 mPas und einer Esterzahl von 140 mgKOH/g in 3000 GT Wasser versetzt. Die erhaltene ca. 50 proz. Vinylacetat-Copolymerdispersion besitzt eine minimale Filmbildungstemperatur von 0 °C und einer Latexviskosität, gemessen im Epprecht-Rheometer C/2 von 2.5 Pas.

Die Sprühtrocknung der auf einen Feststoffgehalt von 40 Gew.-% mit Wasser verdünnten Dispersion, durchgeführt nach den Angaben vom Beispiel I. 2 mit 8 % bez. auf den Feststoffgehalt der Dispersion synthetischer Kieselsäure als Antibackmittel mit einem SiO<sub>2</sub>-Gehalt von 93 %, einer Oberfläche nach BET von 230 m<sup>2</sup>/g und einer mittleren Größe der Primärteilchen von 0.018  $\mu$  erbrachte ein gut lagerstabiles und rieselfähiges Dispersionspulver, das sich hervorragend für die Herstellung von wasserbeständigen Putzen eignete.



Beispiel III

Nach der in Beispiel I.1 angegebenen Verfahrensweise wurde bei einer Polymerisationstemperatur von 80 °C und einem Äthylen-Druck von 45 bar eine Vinylacetat/Vinylchlorid/Äthylen-Terpolymerdispersion mit der Abänderung gegenüber Beispiel I.1 hergestellt, daß anstelle der 7640 GT Vinylacetat eine Mischung aus 5350 GT Vinylacetat und 2290 GT Vinylchlorid und anstelle der 76 GT oxäthyliertes Nonylphenol 57 GT oxäthylierter Stearylalkohol mit 20 Mol Äthylenoxyd pro Mol Stearylalkohol zum Einsatz kamen. Die Vinylacetat/Vinylchlorid/Äthylen-Terpolymerdispersion ließ sich nach Verdünnen auf einen Feststoffgehalt von 40 Gew.-% nach der in Beispiel I.2 angegebenen Vorschrift zu einem lagerstabilen, rieselfähigen Dispersionspulver sprühtrocknen, das sich bei Verwendung der in der Tabelle formulierten Rezepturen hervorragend zur Herstellung von wasserbeständigen Kunststoffputzen eignete.

2614261

- 14 -  
- 16 -

#### Beispiel IV

Nach der in Beispiel II angegebenen Verfahrensweise wird eine Vinylacetat/2-Äthylhexansäurevinylester-Copolymerdispersion mit den Abänderungen gegenüber Beispiel II hergestellt, daß anstelle der in Beispiel II angegebenen Monomerenmischung eine Mischung aus 21000 GT Vinylacetat und 9000 GT 2-Äthylhexansäurevinylester zum Einsatz kamen und der Dispersion nachträglich kein Phthalsäuredibutylester zugefügt wird. Die Dispersion läßt sich, wie in Beispiel II beschrieben, zu einem lagerstabilen, rieselfähigen Dispersionspulver sprühtrocknen, das sich hervorragend für die Herstellung von wasserbeständigen Kunststoffputzen eignet.

709840/0501

BRUNNEN

2614261

- 15 -  
- 17 -

Beispiel V

Nach der in Beispiel II angegebenen Vorschrift wurde eine Vinylacetat/Dibutylmaleinat-Copolymerdispersion mit der Abänderung gegenüber Beispiel II hergestellt, daß anstelle der in Beispiel II angegebenen Monomerenmischung eine Mischung aus 20100 GT Vinylacetat und 9900 GT Dibutylmaleinat und anstelle des in Beispiel II verwendeten oxäthylierten Polypropylen glykols ein solches mit einem Äthylenoxidgehalt von 20 Gew.-% verwendet werden. Das aus dieser Dispersion durch Sprühtrocknung gewonnene Dispersionspulver eignet sich ebenfalls hervorragend zur Herstellung wasserbeständiger Kunststoffputze.

709840/0501

ORIGINAL INSPECTED